

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 37 29 381 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 29 381.8  
㉒ Anmeldetag: 3. 9. 87  
㉔ Offenlegungstag: 10. 3. 88

⑤ Int. Cl. 4:  
**C 11 D 17/08**  
C 11 D 3/12  
C 11 D 3/20  
// (C11D 3/12,3:20,  
3:395,3:06,3:08,3:10,  
3:36,1:14,1:22,1:75,  
1:90,3:37,3:50,3:40)

DE 3729381 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

05.09.86 US 903924

⑦① Anmelder:

Colgate-Palmolive Co., New York, N.Y., US

⑦④ Vertreter:

Frhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu  
Stolberg-Wernigerode, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von  
Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,  
2000 Hamburg

⑦② Erfinder:

Drapier, Julien, Seraing, BE; Gallant, Chantal,  
Cheratte, BE; Gaer, Daniel van de, Flemalle, BE;  
Delvenne, Jean-Paul, Tilff, BE

⑤④ Wasserhaltige thixotrope flüssige Zusammensetzung und Anwendung als Reinigungsmittel in  
Geschirrspülautomaten

Es werden thixotrope wasserhaltige Suspensionen auf  
Tonbasis beschrieben. Die physikalische Stabilität flüssiger  
gelartiger Zusammensetzungen auf Basis von Montmorillo-  
nit, Attapulgit, Hectorit oder anderen anorganischen kol-  
loidbildenden Ton- oder anderen thixotropen Verdickern  
wird stark verbessert, wenn man in die Zusammensetzung  
geringe Mengen (0,1 oder 0,2 Gew.-%) Calcium-, Magnesi-  
um-, Aluminium- oder Zinkstearat oder andere Salze mehr-  
wertiger Metalle mit langkettigen Fettsäuren einbaut. Die  
wäßrigen Zusammensetzungen, die anorganische Builder-  
salze und andere funktionale anorganische Salze, Chlor-  
bleichmittel, bleichmittelbeständiges Tensid, thixotrope  
Verdicker und Salze mehrwertiger Metalle einer Fettsäure  
als physikalischen Stabilisator enthalten, bleiben gegen  
Phasentrennung in weiten Temperaturbereichen über 12  
Wochen stabil. Die thixotropen Eigenschaften können unter  
Anwendung geringerer Mengen an thixotropem Ton-Ver-  
dicker als in Abwesenheit des physikalischen Stabilisators  
beibehalten oder verbessert werden. Es wird auch die Ver-  
wendung der flüssigen gel-ähnlichen Zusammensetzungen  
in Geschirrspülautomaten beschrieben.

DE 3729381 A1

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

## 1. Wasserhaltige, thixotrope, flüssige Zusammensetzung, enthaltend

- Ton als thixotropes Agens,
- eine zur Steigerung der physikalischen Stabilität der Zusammensetzung wirksame Menge eines Metallsalzes mindestens einer langkettigen Fettsäure und
- mindestens einen weiteren Bestandteil der Gruppe aus organischen Tensiden, pH-Modifizierern, Chlorbleichmitteln, Tensidbuildern, Sequestriermitteln, Schauminhibitoren, Scheuerteilchen und Gemischen derselben.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz ein Salz eines mehrwertigen Metalls der Gruppen II, III oder IV des Periodensystems mit einer langkettigen Fettsäure von etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einem Gemisch von zwei oder mehr solchen Fettsäuren ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metall Aluminium, Zink, Calcium oder Magnesium ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fettsäuremetallsalz Calciumstearat oder Magnesiumstearat ist.

5. Wasserhaltige thixotrope Zusammensetzung für Geschirrspülautomaten, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- (a) 5 bis 35% Alkalitripolyphosphat,
- (b) 2,5 bis 20% Natriumsilikat,
- (c) 0 bis 9% Alkalicarbonat,
- (d) 0,1 bis 5% chlorbleichbeständigem, wasserdispergierbarem, organischem Tensid,
- (e) 0 bis 5% chlorbleichbeständigem Schaumdämpfer,
- (f) chlorbleichendem Agens in einer 0,2 bis 4% verfügbaren Menge,
- (g) thixotropem Verdicker in einer ausreichenden Menge, um der Zusammensetzung einen Thixotropieindex von etwa 2 bis 10 zu gewährleisten,
- (h) 0 bis 8% Natriumhydroxyd,
- (i) einem mehrwertigen Metallsalz einer langkettigen Fettsäure als physikalischem Stabilisator in einer zur Steigerung der physikalischen Stabilität der Zusammensetzung ausreichenden Menge; und
- (j) Wasser als Rest.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der physikalische Stabilisator (i) ein mehrwertiges Metallsalz einer aliphatischen Fettsäure von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure etwa 12 bis 18 Kohlenstoffatome enthält.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metall ein Metall aus einer der Gruppen IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und VIII des Periodensystems der Elemente ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metall aus der Gruppe aus Mg, Ca, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, Al und Zn ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der physikalische Stabilisator (i) das Aluminium- oder Zinksalz der Fettsäure ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der physikalische Stabilisator (i) Aluminiumtristearat ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der physikalische Stabilisator (i) Zinkdistearat ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der physikalische Stabilisator (i) in einer Menge von etwa 0,02 bis 1% anwesend ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der physikalische Stabilisator (i) in einer Menge von etwa 0,06 bis 0,8% anwesend ist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der physikalische Stabilisator (i) in einer Menge von etwa 0,08 bis 0,4% anwesend ist.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der thixotrope Verdicker (g) ein anorganischer, kolloidbildender Ton ist.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Ton ein Montmorillonit-Ton, ein Attapulgit-Ton, ein Hectorit-Ton oder ein Smectit-Ton ist.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Ton-Verdicker etwa 0,1 bis 3% beträgt.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Ton-Verdicker etwa 0,1 bis 2,2% beträgt.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- etwa 0,1 bis 0,5% des physikalischen Stabilisators (i) und
- etwa 0,1 bis 2 Gew.-% eines anorganischen, kolloidbildenden Tons als thixotropem Verdicker (g).

21. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlorbleichmittel (f) Natriumhypochlorit ist.
22. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens etwa 0,1 Gew.-% des Schaumdämpfers (e) enthält.
23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaumdämpfer ein saurer Alkylphosphatester oder ein Alkylphosphonsäureester mit ein oder zwei C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen oder ein Gemisch derselben ist.
24. Zusammensetzung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 10,5 bis etwa 13,5.
25. Verfahren zum Reinigen von schmutzigem Geschirr in einem Geschirrspülautomaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das schmutzige Geschirr mit einem wäßrigen Waschbad in Berührung bringt, in dem eine wirksame Menge der Zusammensetzung von Anspruch 5 dispergiert ist.
26. Verfahren zum Verbessern der Stabilität einer wasserhaltigen, gelartigen thixotropen Zusammensetzung mit Gehalt an einer geringen aber wirksamen Menge Ton als thixotropem Agens, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung das Salz eines mehrwertigen Metalls der Gruppen IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und VIII des Periodensystems der Elemente mit einer langkettigen Fettsäure enthält.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft thixotrope, Ton und Wasser enthaltende Suspensionen verbesserter Stabilität, insbesondere die Anwendung von Metallsalzen langkettiger Fettsäuren als physikalische Stabilisatoren für thixotrope, Ton und Wasser enthaltende Suspensionen.

Vor allem betrifft die Erfindung in Geschirrspülautomaten anwendbare Reinigungsmittel mit thixotropen Eigenschaften, verbesserter chemischer und physikalischer Stabilität und erhöhter scheinbarer Viskosität, die leicht im Waschmedium dispergierbar sind und eine wirksame Reinigung von Geschirr, Glaswaren, Porzellan und dergleichen gewährleisten.

Die im Handel befindlichen pulverförmigen Reinigungsmittel für Geschirrspülautomaten haben verschiedene Nachteile: Beispielsweise ist ihre Zusammensetzung nicht gleichmäßig; ihre Herstellung ist teuer; sie backen beim Lagern in feuchter Umgebung leicht zusammen und bilden Klümpchen, die nur schwer dispergieren; sie stauben, was allergieempfindliche Verbraucher besonders stört; und sie haben die Tendenz, im Verteilerfach des Geschirrspülautomaten zusammenzubacken. Flüssige Formen derartiger Zusammensetzungen können jedoch im allgemeinen in Geschirrspülautomaten nicht eingesetzt werden.

Seit kurzem bemüht man sich um die Entwicklung solcher Zusammensetzungen in Gel- oder "thixotroper" Form, z. B. von Scheuermitteln und Produkten für Geschirrspülautomaten, die man als thixotrope Pasten bezeichnet. Derartige im Handel befindliche Produkte für Geschirrspülautomaten sind hauptsächlich insofern zu beanstanden, als sie nicht genügend viskos sind, um im Verteilerfach des Geschirrspülautomaten "verankert" zu bleiben. Im Idealfall sollen thixotrope Reinigungsmittel im Zustand der Ruhe hochviskos, von Bingham-plastischer Natur sein und relativ hohe Fließgrenzen besitzen. Wenn man sie jedoch Scherkräften aussetzt, beispielsweise in einem Behälter schüttelt oder durch eine Öffnung quetscht, sollen sie schnell fluidisieren und beim Abbrechen der angewandten Scherspannung schnell in den hochviskosen/Bingham-plastischen Zustand zurückkehren. Die Stabilität ist in ähnlicher Weise von primärer Bedeutung, d. h. nach langem Stehen darf es nicht signifikant zu Phasentrennung oder Lecken kommen.

Die Verfügbarmachung von Reinigungsmitteln für Geschirrspülautomaten in Gelform mit den oben genannten Eigenschaften hat sich als schwierig erwiesen, vor allem was die Reinigungsmittel für Haushaltsgeschirrspüler betrifft. Im allgemeinen soll ein Reinigungsmittel für Geschirrspülautomaten, hier auch als ADD bezeichnet, enthalten: (1) Natriumtripolyphosphat, zum Weichmachen oder Binden der wasserhartmachenden Mineralien und zum Emulgieren und/oder Peptisieren von Schmutz; (2) Natriumsilikat zur Ergänzung der Alkalität, die zum wirksamen Reinigen erforderlich ist und zum Schutz von Glasur und Muster auf Porzellan; (3) Natriumcarbonat, das meist als optionaler Bestandteil angesehen wird, um die Alkalinität zu steigern; (4) ein chlorfreigebendes Agens, um zur Entfernung von Schmutzflecken beizutragen, die zu Wasserflecken führen; und (5) Entschäumer/Tensid zur Verringerung von Schaum, hierdurch Erhöhung des Wirkungsgrads der Maschine und der erforderlichen Waschkraft (siehe beispielsweise SDA Detergens in Depth, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle, 1974). Reinigungsmittel, die den oben beschriebenen Zusammensetzungen nahekommen, sind meist Flüssigkeiten oder Pulver.

Die Kombination dieser Bestandteile in einer für Haushaltsmaschinen effektiven Gelform hat sich als schwierig erwiesen. Im allgemeinen wird bei derartigen Zusammensetzungen Hypochloritbleichmittel weggelassen, da es leicht mit anderen chemisch aktiven Bestandteilen, vor allem Tensiden reagiert. So beschreibt US-PS 41 15 308 thixotrope Pasten für Geschirrspülautomaten mit Gehalt an einem suspendierenden Agens, z. B. CMC, synthetischen Tönen oder dergleichen; anorganischen Salzen einschließlich Silikaten, Phosphaten und Polyphosphaten; einer geringen Menge Tensid und einem Schaumdämpfer. Ein Bleichmittel ist nicht erwähnt. Der Gegenstand von US-PS 41 47 650 ist ähnlich, wobei jedoch gegebenenfalls Chlor-(Hypochlorit)bleichmittel zugegeben wird, jedoch kein organisches Tensid oder Schaumdämpfer. Das Produkt ist darüber hinaus als Tensidaufschlammung ohne scheinbare thixotrope Eigenschaften beschrieben.

US-PS 39 85 668 beschreibt Scheuermittel von gelähnlicher Konsistenz mit Gehalt an (1) einem suspendierenden Agens, vorzugsweise Smectit- und Attapulgit-Tone; (2) einem Schleifmittel, z. B. Kieselsäure-Sand oder Perlit; und (3) Füllstoff einschließlich pulverförmigem Polymeren geringer Dichte, expandiertem Perlit und dergleichen, die eine Auftriebs- und damit eine stabilisierende Wirkung auf die Zusammensetzung haben zusätzlich dazu, daß sie Masse geben und hierdurch Wasser ersetzen, das andernfalls zur Bildung einer uner-

BEST AVAILABLE COPY

wünschten überstehenden Schicht (durch Lecken) und Phasendestabilisierung verfügbar wäre. Die genannten Bestandteile sind die wesentlichen Bestandteile. Zu gegebenenfalls vorhandenen Bestandteilen gehören Hypochloritbleichmittel, bleichmittelbeständiges Tensid und Puffer, z. B. Silikate, Carbonate und Monophosphate. Als weitere wahlweise Bestandteile können Builder wie NaTPP eingebaut werden, um die vom Puffer nicht geleistete Builderwirkung zu ergänzen, wobei die Menge dieser Builder gemäß dieser PS 5% der Gesamtzusammensetzung nicht übersteigt. Die Aufrechterhaltung der erwünschten pH-Werte von über 10 wird durch die Puffer/Builder-Komponenten erreicht. Ein hoher pH soll die Zersetzung von Chlorbleichmitteln und unerwünschte Wechselwirkung zwischen Tensid und Bleichmitteln minimieren. NaTPP soll, falls vorhanden, auf 5% beschränkt werden. Schaumkiller sind nicht erwähnt.

In den GB-Patentanmeldungen 2 16 199A und 2 40 450A sind flüssige ADD-Zusammensetzungen geoffenbart, welche sich in erwünschter Weise durch eine thixotrope gelartige Struktur auszeichnen und sämtliche der verschiedenen Bestandteile enthalten, die zur wirksamen Reinigung mit einem Geschirrspülautomaten erforderlich sind. Das normalerweise gelartige wasserhaltige Reinigungsmittel für Geschirrspülautomaten mit thixotropen Eigenschaften enthält folgende Bestandteile auf Gewichtsbasis:

- (a) 5 bis 35% Alkalitripolyphosphat;
- (b) 2,5 bis 20% Natriumsilikat;
- (c) 0 bis 9% Alkalicarbonat;
- (d) 0,1 bis 5% chlorbleichmittelbeständiges, wasserdispergierbares, organisches Tensid;
- (e) 0 bis 5% chlorbleichmittelbeständigen Schaumdämpfer;
- (f) chlorbleichendes Agens in einer Menge, die etwa 0,2 bis 4% verfügbares Chlor gewährleistet;
- (g) thixotropen Verdicker in einer ausreichenden Menge, um der Zusammensetzung einen Thixotropieindex von etwa 2,5 bis 10 zu gewährleisten;
- (h) Natriumhydroxyd nach Bedarf zur Einstellung des pH; und
- (i) Wasser als Rest.

So formulierte ADD-Zusammensetzungen sind schaumarm, leicht im Waschmedium löslich und am wirksamsten bei den für verbesserte Reinigung geeignetsten pH-Werten, nämlich pH 10,5 bis 14. Die Zusammensetzungen sind normalerweise von gelartiger Konsistenz, d. h. ein hochviskoses opakes gallertartiges Material von Bingham-plastischem Charakter und somit relativ hohen Fließgrenzen. Es ist daher eine bestimmte Scherkraft erforderlich, um das Fließen zu initiieren oder zu steigern. Unter solchen Bedingungen wird die Zusammensetzung schnell fluidisiert und leicht dispergiert. Wenn die Scherkraft abgesetzt wird, kehrt die fluide Zusammensetzung schnell in einen hochviskosen, Bingham-plastischen Zustand zurück, der ihrer vorherigen Konsistenz sehr nahe kommt.

US-PS 45 11 487 beschreibt eine schaumartige Reinigungspaste für Geschirrspülautomaten. Das patentierte thixotrope Reinigungsmittel hat eine Viskosität von mindestens 30 Pa · s bei 20°C, was mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Spindelgeschwindigkeit von 5 UpM bestimmt wurde. Die Zusammensetzung basiert auf einem Gemisch von feinteiligem, hydratisiertem Natriummetasilikat, einer chloraktiven Verbindung und einem Verdickungsmittel, nämlich einem blättrigen Silikat vom Hectorit-Typ. Geringe Mengen an nicht-ionischen Tensiden und Alkalicarbonaten und/oder Hydroxiden können verwendet werden.

Die Bildung von Organo-Tonen durch Wechselwirkung von Tonen (wie Bentonit und Hectorit) mit organischen Verbindungen wie quartären Ammoniumsalzen wurde ebenfalls beschrieben (W. S. Mardis, JAOCS, Band 61, Nr. 2, Seite 382 (1984)).

Obwohl diese bekannten flüssigen ADD-Formulierungen nicht oder nur in geringerem Maß die oben genannten Nachteile besitzen, hat sich in der Praxis gezeigt, daß weitere Verbesserungen der physikalischen Stabilität erforderlich sind, um die Lagerfähigkeit des Produkts und damit die Verbraucherakzeptanz zu verbessern.

Außerdem ist es höchst erwünscht, die physikalische Stabilität anderer thixotroper flüssiger Formulierungen auf Tonbasis zu steigern, wie beispielsweise die von Scheuermitteln, Zahnpasten, "Flüssigseifen" und dergleichen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, absetzverhindernde Additive für thixotrope Ton/Wasser-Suspensionen verfügbar zu machen.

Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, flüssige thixotrope ADD-Zusammensetzungen zu schaffen, deren physikalische Stabilität und rheologische Eigenschaften verbessert sind.

Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, thixotrope flüssige ADD-Zusammensetzungen zu schaffen, die geringere Konzentrationen an thixotropem Verdicker aufweisen, ohne daß die im allgemeinen hohen Viskositäten bei niederen Scherraten und niedrigeren Viskositäten bei hohen Scherraten, welche charakteristisch für die erwünschten thixotropen Eigenschaften sind, zu beeinträchtigen.

Allgemeiner gesagt ist es eine Aufgabe der Erfindung, die Stabilität von wäßrigen thixotropen Zusammensetzungen auf Tonbasis zu verbessern, insbesondere von flüssigen Reinigungsmitteln für Geschirrspülautomaten in Pasten- oder Gelform, indem man in die wäßrige Tonsuspension eine geringere Menge eines Fettsäuremetallsalzes einbaut, um das Absetzen der suspendierten Teilchen und die Phasentrennung zu inhibieren.

Diese und andere aus der folgenden Beschreibung bevorzugter Ausbildungsweisen hervorgehenden Aufgaben der Erfindung werden dadurch gelöst, daß man in eine normalerweise gelartige wäßrige flüssige Zusammensetzung eine geringe, aber wirksame Menge eines Metallsalzes einer langkettigen Fettsäure als physikalisches Stabilisierungsmittel einbaut. Insbesondere wird gemäß einer bevorzugten Ausbildungsweise der Erfindung ein für Geschirrspülautomaten geeignetes, normalerweise gelartiges Reinigungsgemisch vorgeschlagen, in welches ein Metallsalz einer langkettigen Fettsäure eingebaut ist, um das Absetzen der suspendierten Teilchen wie beispielsweise des thixotropen Agens oder von NaTPP zu verhindern.

Gemäß diesem besonderen Aspekt wird ein normalerweise gelartiges, wäßriges thixotropes Reinigungsmittel

für Geschirrspülautomaten vorgeschlagen, enthaltend, bezogen auf das Gewicht:

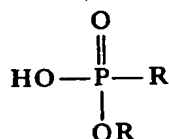
- (a) 5 bis 35% Alkalitripolyphosphat;
- (b) 2,5 bis 20% Natriumsilikat;
- (c) 0 bis 9% Alkalicarbonat;
- (d) 0,1 bis 5% chlorbleichbeständiges, wasserdispergierbares, organisches, reinigungsaktives Material;
- (e) 0 bis 5% chlorbleichbeständigen Schaumdämpfer;
- (f) chlorbleichende Verbindung in einer Menge, die etwa 0,2 bis 4% Chlor verfügbar macht;
- (g) thixotropen Verdicker in einer ausreichenden Menge, um der Zusammensetzung einen Thixotropieindex von etwa 2,0 bis 10 zu gewährleisten;
- (h) 0 bis 10% Natriumhydroxid;
- (i) ein mehrwertiges Metallsalz einer langkettigen Fettsäure in einer die physikalische Stabilität der Zusammensetzung verbessernden Menge; und
- (j) Wasser als Rest.

Die Erfindung macht auch ein Verfahren zum Reinigen von Geschirr in einem Geschirrspülautomaten mit einem wäßrigen Waschbad verfügbar, das eine wirksame Menge der oben beschriebenen Reinigungsmischung (LADD) enthält. Die LADD-Zusammensetzung kann leicht in das Verteilerfach des Geschirrspülautomaten gegossen werden und wird innerhalb weniger Sekunden prompt verdicken und ihren normalen galartigen oder pastigen Zustand annehmen, mit dem sie sicher in dem Verteilerfach bleibt, bis erneut Scherkräfte angewandt werden, wie beispielsweise durch Sprühwasser des Geschirrspülautomaten.

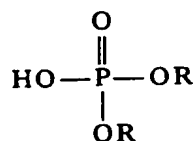
Im allgemeinen steht der LADD-Wirkungsgrad in direkter Beziehung mit (a) dem Gehalt an verfügbarem Chlor; (b) der Alkalinität; (c) der Löslichkeit im Waschmedium; und (d) der Schauminhibierung. Es wird bevorzugt, daß der pH der LADD-Zusammensetzung mindestens etwa 9,5, bevorzugt etwa 10,5 bis 14 und besonders bevorzugt mindestens 12,5 ist. Die Anwesenheit von Carbonat ist ebenfalls häufig erforderlich, da es als Puffer wirkt und dazu beiträgt, den gewünschten pH-Wert aufrechtzuerhalten. Überschüssiges Carbonat ist jedoch zu vermeiden, da es die Bildung nadelähnlicher Carbonatkristalle verursachen kann und hierdurch die Stabilität des LADD-Produkts beeinträchtigt, ebenso wie die Verteilbarkeit des Produkts, z. B. aus Tuben oder Flaschen, die man quetscht. Kaustische Soda (NaOH) hat die weitere Funktion, den gegebenenfalls als Schaumdämpfer anwesenden Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester zu neutralisieren. Meist werden in der LADD-Zusammensetzung 0,5 bis 6 Gew.-% NaOH und etwa 2 bis 9 Gew.-% Natriumcarbonat verwendet, obgleich durch das NaTPP und Natriumsilikat genügend Alkalinität gewährleistet werden kann.

Das in der LADD-Zusammensetzung in einer Menge von etwa 8 bis 35, vorzugsweise etwa 20 bis 30 Gew.-% angewandte NaTPP soll vorzugsweise frei von Schwermetall sein, welches leicht das bevorzugte Natriumhypochlorit sowie anderes Chlorbleichmittel zersetzt oder inaktiviert. Das NaTPP kann wasserfrei oder hydratisiert sein, einschließlich des stabilen Hexahydrats, das einen Hydratationsgrad von 6 besitzt, was etwa 18 Gew.-% Wasser oder mehr entspricht. Besonders bevorzugte LADD-Zusammensetzungen erhält man beispielsweise, wenn man ein Gewichtsverhältnis von wasserfreiem zu hexahydriertem NaTPP von 0,5 : 1 bis 2 : 1 verwendet, wobei Werte von etwa 1 : 1 besonders bevorzugt sind.

Die Schauminhibierung ist wichtig, um den Wirksamkeitsgrad des Geschirrspülautomaten zu erhöhen und die destabilisierenden Effekte übermäßiger Schaummengen in der Maschine bei Gebrauch zu minimieren. Der Schaum kann durch geeignete Wahl von Typ und/oder Menge des reinigungsaktiven Materials (Hauptschaumproduzent) verringert werden. Die Schaummenge ist auch etwas von der Härte des Waschwassers in der Maschine abhängig. Eine entsprechende Einstellung der NaTPP (Wasserweichmacher)-mengen kann dazu beitragen, das erwünschte Maß an Schauminhibierung zu gewährleisten. Im allgemeinen ist es jedoch bevorzugt, einen chlorbleichbeständigen Schaumdämpfer oder Inhibitor einzubauen. Besonders wirksam sind die Alkylphosphonsäureester der Formel



die beispielsweise von BASF-Wyandotte (PCUK-PAE) erhältlich sind, und insbesondere die sauren Alkylphosphatester der Formel



die beispielsweise von Hooker (SAP) und Knapsack (LPKn-158) erhältlich sind, worin eine oder beide R-Gruppen in jedem Estertyp unabhängig eine C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe sein können. Mischungen der beiden Typen oder andere chlorbleichbeständige Typen oder Mischungen von Mono- und Diestern des gleichen Typs können verwendet werden. Besonders bevorzugt ist ein Gemisch von sauren Mono- und Di-C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphosphatestern wie sauren Monostearyl-/Distearylphosphaten 1,2/1 (Knapsack) oder 4/1 (Ugine Kuhlman). Bei Anwen-

5 dung sind Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-% Schaumdämpfer in der Zusammensetzung typisch, wobei das Gewichtsverhältnis von reinigender Aktiverbindung bzw. Tensid (d) zu Schaumdämpfer (e) im allgemeinen in dem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise etwa 5 : 1 bis 1 : 1 liegt. Zu anderen anwendbaren Entschäumern gehören beispielsweise die bekannten Silikone. Außerdem ist es ein vorteilhaftes Merkmal der Erfindung, daß viele stabilisierende Salze, beispielsweise die Stearatsalze, z. B. Aluminiumstearat, auch als Schaumkiller wirken.

10 Wenngleich in den Zusammensetzungen der Erfindung jedes Chlorbleichmittel wie z. B. Dichlorisocyanurat, Dichlordimethylhydantoin oder chloriertes TSP verwendet werden kann, ist Alkali-, z. B. Kalium-, Lithium-, Magnesium- und vor allem Natriumhypochlorit bevorzugt. Die Zusammensetzung soll genügend Chlorbleichmittel enthalten, um etwa 0,2 bis 4,0 Gew.-% Chlor verfügbar zu machen, was beispielsweise durch Ansäuern von 100 Teilen der Zusammensetzung mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure bestimmt wird. Eine Lösung, die etwa 0,2 bis 4,0 Gew.-% Natriumhypochlorit enthält, enthält ungefähr den gleichen Prozentgehalt an verfügbarem Chlor. Etwa 0,8 bis 1,6 Gew.-% verfügbares Chlor ist besonders bevorzugt. Beispielsweise kann man vorteilhaft Natriumhypochlorit (NaOCl)-Lösung mit etwa 11 bis etwa 13% verfügbarem Chlor in Mengen von 15 etwa 3 bis 20, vorzugsweise etwa 7 bis 12% verwenden.

20 Das Natriumsilikat, das Alkalinität und Schutz harter Oberflächen wie beispielsweise Glasur und Muster von feinem Porzellan gewährleistet, wird in einer Menge von etwa 2,5 bis 20, vorzugsweise etwa 5 bis 15 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet. Das Natriumsilikat wird im allgemeinen in wäßriger Lösung, vorzugsweise mit einem  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von etwa 1/2,2, bis 1/2,8 verwendet. In diesem Zusammenhang wird erwähnt, daß die meisten anderen Bestandteile der Zusammensetzung, vor allem NaOH und Natriumhypochlorit, ebenfalls häufig in Form einer vorher bereiteten wäßrigen Dispersion oder Lösung zugegeben werden.

25 Erfindungsgemäß anwendbares reinigungsaktives Material muß in Anwesenheit von Chlorbleichmitteln, insbesondere Hypochloritbleichmittel, beständig sein, wobei organische anionische, Aminoxid-, Phosphinoxid-, Sulphoxid- oder wasserdispergierbare Betaintypen bevorzugt sind und die ersterwähnten anionischen Tenside am meisten bevorzugt sind. Sie werden in Mengen von etwa 0,1 bis 5, vorzugsweise etwa 0,3 bis 2,0% verwendet. Besonders bevorzugte Tenside sind die linearen oder verzweigten Alkalimono- und/oder -di( $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{14}$ )-alkyldi-phenyloxidmono- und/oder -disulfate, die im Handel beispielsweise als DOWFAX 3B-2 und DOWFAX 2A-1 erhältlich sind. Außerdem soll das Tensid mit den anderen Bestandteilen der Zusammensetzung verträglich sein. Andere geeignete Tenside sind die primären Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate und die sekundären Alkylsulfate. Beispiele sind Natrium- $\text{C}_{10}$ - bis  $\text{C}_{18}$ -alkylsulfate wie Natriumdodecylsulfat und Natriumtalgalkohol-30 sulfat; Natrium- $\text{C}_{10}$ - bis  $\text{C}_{18}$ -alkansulfonate wie Natriumhexadecyl-1-sulfonat und Natrium- $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{18}$ -alkylbenzolsulfonate wie Natriumdodecylbenzolsulfonat. Die entsprechenden Kaliumsalze sind ebenfalls verwendbar.

35 Als andere geeignete Tenside kommen die Aminoxidtenside der typischen Struktur  $\text{R}_2\text{R}'\text{N}\rightarrow\text{O}$  in Frage, worin R eine niedere Alkylgruppe, z. B. Methyl bedeutet und  $\text{R}'$  eine langkettige Alkylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Cetylgruppe darstellt. Anstelle von Aminoxid kann ein entsprechendes Phosphinoxidtensid  $\text{R}_2\text{R}'\text{PO}$  oder Sulfoxidtensid  $\text{RR}'\text{SO}$  verwendet werden. Für Betaintenside ist die Struktur  $\text{R}_2\text{R}'\text{N}\rightarrow\text{R}''\text{COO}^-$  typisch, worin jedes R eine niedere Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet. Spezielle Beispiele für diese Tenside sind Lauryldimethylaminoxid, Myristyldimethylaminoxid, die entsprechenden Phosphinoxide und Sulfoxide sowie die entsprechenden Betaine einschließ-40 lich Dodecyldimethylammoniumacetat, Tetradecyldiethylammoniumpentanoat, Hexadecyldimethylammoniumhexanoat und dergleichen. Aus Gründen der Bioabbaubarkeit sollen die Alkylgruppen in diesen Tensiden linear sein; diese Verbindungen sind bevorzugt.

45 Tenside des obigen Typs sind bekannt und beispielsweise in US-PS'en 39 85 668 und 42 71 030 beschrieben. Thixotrope Verdicker, d. h. verdickende oder suspendierende Substanzen, die einem wäßrigen Medium thixotrope Eigenschaften verleihen, sind bekannt. Sie können organische oder anorganische wasserlösliche, wasserdispergierbare oder kolloidbildende sowie monomere oder polymere Substanzen sein und sollen natürlich in diesen Zusammensetzungen stabil sein, z. B. stabil gegenüber hoher Alkalinität und Chlorbleichverbindungen wie Natriumhypochlorit. Die besonders bevorzugten sind meist die anorganischen kolloidbildenden Tone vom Smectit- und/oder Attapulgittyp. Diese Materialien wurden im allgemeinen in Mengen von etwa 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% eingesetzt, um den LADD-Formulierungen in den erwähnten GB-Anmeldungen 50 21 16 199A und 21 40 450A die erwünschten thixotropen Eigenschaften und den Bingham-plastischen Charakter zu verleihen. Es ist einer der Vorteile der LADD-Formulierungen der Erfindung, daß die erwünschten thixotropen Eigenschaften und der Bingham-plastische Charakter in Anwesenheit der Metallsalzfettsäurestabilisatoren mit geringeren Mengen an thixotropem Verdicker erreicht werden kann.

55 Beispielsweise sind gewöhnlich Mengen an anorganischen kolloidbildenden Tönen vom Smectit- und/oder Attapulgittyp von etwa 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 2,5, besonders 0,1 bis 2% ausreichend, um die erwünschten thixotropen Eigenschaften und den Bingham-plastischen Charakter zu erreichen, wenn sie in Kombination mit dem physikalischen Stabilisierungsmittel verwendet werden.

60 Zu Smectit-Tönen gehören Montmorillonit (Bentonit), Hectorit, Attapulgit, Smectit, Saponit und dergleichen. Montmorillonittöne sind bevorzugt. Sie sind als Tixogels Nr. 1 und Gelwhite GP, H etc. von Georgia Kaolin Company erhältlich sowie als ECCAGUM GP, H etc. von Luthern Clay Products. Attapulgittöne sind auch die Materialien, die im Handel unter dem Namen Attagel erhältlich sind, z. B. Attagel 40, Attagel 50 und Attagel 150 von Engelhard Minerals and Chemicals Corporation. Mischungen von Smectit- und Attapulgittypen in Gewichtsverhältnissen von 4 : 1 bis 1 : 5 sind ebenfalls verwendbar. Verdickende oder suspendierende Substanzen dieser Art sind bekannt und beispielsweise in US-PS 39 85 668 beschrieben. Scheuernde oder polierende Sub-65 stanzen sollen in den LADD-Zusammensetzungen vermieden werden, da sie die Oberfläche von feinem Porzellan, Kristall und dergleichen schädigen können.

Die Menge an in diesen Zusammensetzungen enthaltenem Wasser soll natürlich weder so hoch sein, daß eine

unangemessen geringe Viskosität und hohe Fluidität, noch so gering, daß eine unangemessen hohe Viskosität und geringe Fließfähigkeit erzeugt werden, wobei in jedem Fall die thixotropen Eigenschaften entweder verringert oder zerstört werden. Eine solche Menge wird leicht durch Routineversuche in jedem einzelnen Fall bestimmt, wobei die Menge im allgemeinen bei 30 bis 75, vorzugsweise etwa 35 bis 65% liegt. Auch soll das Wasser vorzugsweise entmineralisiert oder weichgemacht sein.

Insoweit entspricht die Beschreibung des LADD-Produkts, sofern nichts anderes angegeben ist, den Zusammensetzungen der erwähnten GB-Patentanmeldungen 21 16 199A und 21 40 450A.

Die LADD-Produkte dieser früheren Anmeldungen besitzen verbesserte rheologische Eigenschaften, was durch Testen der Produktviskosität als Funktion der Scherrate bestimmt wird. Die Zusammensetzungen zeigten höhere Viskosität bei einer niedrigeren Scherrate und eine niedrigere Viskosität bei einer hohen Scherrate, was besagt, daß eine wirksame Fluidisierung und ausreichende Gelierung innerhalb der Scherraten stattfindet, die in Standard-Geschirrspülautomaten existieren. Praktisch bedeutet das verbesserte Gieß- und Arbeits- bzw. Gebrauchseigenschaften sowie weniger Verlust oder Lecken aus dem Verteilerfach im Vergleich mit früheren flüssigen oder gelförmigen ADD-Produkten. Bei angewandten Scherraten von 3 zu 30 UpM lagen die Viskositäten (Brookfield) dementsprechend in Bereichen von etwa 10 000 bis 30 000 cPs zu etwa 3000 bis 7000 cPs, was bei Zimmertemperatur mit einem LVT-Brookfield-Viskosimeter nach 3 Minuten unter Anwendung einer Spindel Nummer 4 nach einem Tag gemessen wurde. Eine Scherrate von  $7,4 \text{ sec}^{-1}$  entspricht einer Spindel-UpM von etwa 3. Eine annähernd 10fache Erhöhung der Scherrate erzeugt eine 3- bis 5fache Verringerung der Viskosität. Mit früheren ADD-Gelen betrug die entsprechende Viskositätsverringerung nur etwa das 2fache. Außerdem war die Anfangsviskosität dieser Zusammensetzungen bei etwa 3 UpM nur etwa 2500 bis 2700 cPs. Die früheren Zusammensetzungen zeigten somit Schwellenfluidisierungen bei niedrigeren Scherraten und in signifikant größerem Ausmaß im Sinne von inkrementeller Zunahme der Scherrate gegen inkrementelle Abnahme der Viskosität. Diese Eigenschaft der früheren LADD-Produkte wurde zu dem Begriff des Thixotropieindex (TI) zusammengefaßt, welcher das Verhältnis der scheinbaren Viskosität bei 3 UpM und bei 30 UpM ist. Die bekannten Zusammensetzungen haben einen TI von 2 bis 10. Die getesteten LADD-Zusammensetzungen zeigten eine kräftige und schnelle Rückkehr in die Konsistenz des früheren Ruhezustandes bei Absetzen der Scherkraft.

Es wurde nun gefunden, und davon geht die vorliegende Erfindung aus, daß die physikalische Stabilität, d. h. der Widerstand gegen Phasentrennung, Absetzen etc. dieser bekannten flüssigen ADD-Zusammensetzungen signifikant verbessert werden kann, ohne daß ihre rheologischen Eigenschaften verschlechtert werden, ja in manchen Fällen werden sie sogar vorteilhaft beeinflusst, wenn man der Zusammensetzung eine geringe aber wirksame Menge eines Metallsalzes einer langkettigen Fettsäure zugibt.

Ein Beispiel für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften ist, daß die Viskositäten bei niedrigen Scherraten, d. h. bei einer Spindel-UpM von etwa 3 (die scheinbaren Viskositäten), häufig um das 2- bis 3fache gesteigert werden, wenn man nur eine geringe Menge wie 0,2% oder weniger des als Stabilisator verwendeten Fettsäure-Metallsalzes zugibt. Gleichzeitig kann die physikalische Stabilität derart verbessert werden, daß sogar nach 12 Wochen oder länger bei Temperaturen vom Gefrierpunkt bis zu  $40^\circ\text{C}$  oder mehr, die Zusammensetzungen, welche die Metallsalzstabilisatoren enthalten, keine irgendwie sichtbare Phasenseparation erleiden.

Die bevorzugten langkettigen Fettsäuren sind die höheren aliphatischen Fettsäuren mit etwa 8 bis 22, vorzugsweise etwa 10 bis 20 und besonders bevorzugt etwa 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, einschließlich dem Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe der Fettsäure. Der aliphatische Rest kann gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein. Geradkettige, gesättigte Fettsäuren sind bevorzugt. Es können Gemische von Fettsäuren verwendet werden, beispielsweise solche natürlicher Herkunft wie Talgfettsäure, Kokosfettsäure, Sojafettsäure etc., oder solche synthetischer Herkunft.

Beispiele für Fettsäuren, aus denen die mehrwertigen Metallsalzstabilisatoren gebildet werden können, sind Decansäure, Dodecansäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure, Eicosansäure, Talgfettsäure, Kokosfettsäure, Sojafettsäure, Mischungen dieser Säuren etc. Stearinsäure und gemischte Fettsäuren sind bevorzugt.

Die bevorzugten Metalle sind die mehrwertigen Metalle der Gruppen IIA, IIB und IIIB wie Magnesium, Calcium, Aluminium und Zink, obgleich andere mehrwertige Metalle einschließlich die der Gruppen IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB und VIII des Periodensystems der Elemente ebenfalls verwendet werden können. Spezielle Beispiele anderer mehrwertiger Metalle sind Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi etc. Im allgemeinen können diese Metalle in zwei- bis fünfwertigem Zustand anwesend sein. Vorzugsweise werden die Metallsalze in ihren höheren Oxydationsstufen eingesetzt. Natürlich gilt für die LADD-Zusammensetzungen, ebenso wie für andere Anwendungen, bei welchen die Zusammensetzung der Erfindung mit Gegenständen in Kontakt kommen kann, die zur Handhabung, Lagerung etc. von Nahrungsmitteln gebraucht werden oder die auf andere Weise in Kontakt mit Menschen oder Tieren kommen oder von diesen verbraucht werden können, daß das Metallsalz unter Berücksichtigung der Toxizität des Metalls gewählt werden soll. Aus diesem Grund sind insbesondere die Calcium- und Magnesiumsalze als im allgemeinen sichere Lebensmitteladditive besonders bevorzugt.

Viele dieser Salze sind im Handel erhältlich. Beispielsweise sind die Aluminiumsalze in der Trisäureform, z. B. Aluminiumstearat als Aluminiumtristearat,  $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$  erhältlich. Die Monosäuresalze, z. B. Aluminiummonostearat sowie die Disäuresalze, z. B. Aluminiumdistearat und Gemische von zwei oder drei der Mono-, Di- und Trisäuresalze, können mit Metallen wie Al (Wertigkeit +3), Mischungen von Mono- und Disäuresalzen können mit Metallen wie Zn (Wertigkeit +2) verwendet werden. Am meisten bevorzugt ist, daß in überwiegenden Mengen die Disäuren der zweiwertigen Metalle, die Trisäuren der dreiwertigen Metalle, die Tetrasäuren der vierwertigen Metalle und die Pentasäuren der fünfwertigen Metalle verwendet werden.

Die oben erwähnten Metallsalze sind im allgemeinen im Handel erhältlich. Sie können jedoch leicht, beispielsweise durch Verseifen einer Fettsäure, z. B. von tierischem Fett, Stearinsäure etc. oder dem entsprechenden

BEST AVAILABLE COPY



Fettsäureester und anschließende Behandlung mit einem Hydroxid oder Oxid des mehrwertigen Metalls erhalten werden, beispielsweise im Fall der Aluminiumsalze mit Aluminium, Aluminiumoxid etc., oder durch Umsetzung eines löslichen Metallsalzes mit einem löslichen Fettsäuresalz.

Calciumstearat, d. h. Calciumdistearat; Magnesiumstearat, d. h. Magnesiumdistearat; Aluminiumstearat, d. h. Aluminiumtristearat; und Zinkstearat, d. h. Zinkdistearat sind die bevorzugten Fettsäuresalz-Stabilisatoren. Metallsalze gemischter Fettsäuren wie die der natürlich vorkommenden Säuren, z. B. Kokossäure, können ebenso wie gemischte Fettsäuren aus industrieller Herstellung als billiger und effektiver Lieferant für die langkettige Fettsäure verwendet werden.

Die Menge an Fettsäuresalz-Stabilisatoren für die gewünschte Steigerung der physikalischen Stabilität hängt ab von der Art des Fettsäuresalzes, Art und Menge des thixotropen Agens, des Tensids, der anorganischen Salze (besonders TPP), anderer LADD-Bestandteile sowie der beabsichtigten Lager- und Verschiffungsbedingungen.

Im allgemeinen liegen die Mengen, die lange Lagerstabilität und Nichtauftreten von Phasentrennung beim Stehen sowie beim Transport bei niederen und erhöhten Temperaturen gewährleisten, im Bereich von etwa 0,02 bis 1, vorzugsweise 0,06 bis 0,8, besonders 0,08 bis 0,4%.

Aus den Beispielen geht hervor, daß die Zugabe des Fettsäuresalzes in Abhängigkeit von Menge, Mengenverhältnis sowie Art der physikalischen Stabilisatoren und thixotropen Agentien nicht nur die physikalische Stabilität erhöht, sondern gleichzeitig die scheinbare Viskosität steigert. Im allgemeinen sind die Verhältnisse von Fettsäuresalz zu thixotropem Agens in dem Bereich von etwa 0,08 bis 0,4 Gew.-% Fettsäuresalz und etwa 1 bis 2,5 Gew.-% thixotropem Agens zur Erzielung dieser gleichzeitigen Vorteile ausreichend und damit am meisten bevorzugt.

Gemäß einem bevorzugten Verfahren zum Herstellen dieser Zusammensetzungen werden zuerst alle anorganischen Salze, d. h. Carbonat (falls angewandt), Silikat und Tripolyphosphat in dem wäßrigen Medium gelöst oder dispergiert. Zuletzt wird der Verdicker zugesetzt. Der Schaumdämpfer (falls angewandt) wird vorher als wäßrige Dispersion wie das Verdickungsmittel bereitgestellt. Die Schaumdämpfer-Dispersion, kaustische Soda (falls angewandt) und die anorganischen Salze werden erst bei erhöhten Temperaturen in wäßriger Lösung (entmineralisiertem Wasser) gemischt und anschließend unter dauerndem Rühren gekühlt. Anschließend werden Bleichmittel, Tensid, der Fettsäuresalz-Stabilisator und die Verdicker-Dispersion bei Zimmertemperatur zu der gekühlten (25 bis 35°C) Lösung gegeben. Die Gesamtsalz-Konzentration (NaTTP, Natriumsilikat und Carbonat, mit Ausnahme des Chlorbleichmittels) liegt im allgemeinen bei etwa 20 bis 50, vorzugsweise etwa 30 bis 40 Gew.-% der Zusammensetzung.

Eine andere stark bevorzugte Methode zum Vermischen der Bestandteile der LADD-Formulierungen besteht darin, daß man zuerst eine Mischung von Wasser, Schaumdämpfer, Tensid, physikalischem Stabilisator (Fettsäuresalz) und thixotropem Agens (z. B. Ton) herstellt. Diese Bestandteile mischt man zur Bildung einer gleichmäßigen Dispersion unter Bedingungen hoher Scherung, wobei man vorzugsweise bei Zimmertemperatur beginnt. Zu diesem Vorgemisch mischt man die restlichen Bestandteile unter Bedingungen verringerter Scherung. Beispielsweise gibt man die erforderliche Menge des Vorgemischs in einen mit niedriger Scherung arbeitenden Mischer und fügt dann unter Mischen die verbleibenden Bestandteile nacheinander oder gleichzeitig zu. Vorzugsweise werden die Bestandteile nacheinander zugegeben, wenngleich es nicht erforderlich ist, einen Bestandteil vollständig zugegeben zu haben, bevor man mit der Zugabe des nächsten Bestandteils beginnt. Außerdem kann man einen oder mehrere Bestandteile in verschiedene Portionen teilen und zu verschiedenen Zeiten zugeben. Gute Ergebnisse hat man dadurch erhalten, daß man die verbleibenden Bestandteile in folgender Reihenfolge zugibt: Natriumhydroxid, Alkalicarbonat, Natriumsilikat, Alkalitripolyphosphat (hydratisiert), Alkalitripolyphosphat (wasserfrei oder bis zu 5% Wasser), Bleichmittel (vorzugsweise Natriumhypochlorit) und Natriumhydroxid.

In diese Zusammensetzung können geringe Mengen, meist weniger als etwa 3%, andere übliche Bestandteile eingebaut werden wie Parfum, hydrotrope Substanzen wie die Natriumbenzol-, Toluol-, Xylol- und Cumolsulfonate, Schutzstoffe, Farbstoffe, Pigmente und dergleichen, die natürlich alle gegenüber Chlorbleichmittel und starker Alkalinität (Eigenschaften aller Komponenten) beständig sein müssen. Zur Farbgebung sind die chlorierten Phthalocyanine und Polysulfide von Aluminosilikat besonders bevorzugt, die jeweils grüne und blaue Tönungen liefern.  $\text{TiO}_2$  kann zum Weißen oder Neutralisieren von Fehlfarben verwendet werden.

Die flüssigen ADD-Zusammensetzungen der Erfindung werden einfach in bekannter Weise zum Waschen von Geschirr, anderen Küchenutensilien und dergleichen in einem Geschirrspülautomaten verwendet, der mit einem geeigneten Verteilerfach für das Reinigungsmittel ausgestattet ist.

Obgleich die Erfindung insbesondere anhand von flüssigen Reinigungsmitteln für Geschirrspüler beschrieben wurde, ist selbstverständlich, daß die Vorteile, die man durch Zugabe der langkettigen Fettsäuresalze erreicht, nämlich die erhöhte physikalische Stabilität der thixotropen Tonsuspension, ebenso auch mit anderen thixotropen Tonsuspensionen erhalten werden können, wie beispielsweise mit den Scheuerpasten in US-PS 39 85 668.

Ohne an eine spezielle Theorie über die Wirkungsweise der Fettsäuresalz-Stabilisatoren gebunden sein zu wollen, wird angenommen, daß diese Stabilisatoren, bei denen es sich um anionische Salze handelt, mit der Oberfläche der kationischen Tonteilchen, die als verdickendes/thixotropes Agens angewandt werden, in Wechselwirkung treten, wobei die Fettsäurereste dazu beitragen, die Tonteilchen in Suspension zu halten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, wobei alle Mengen und Anteile auf das Gewicht bezogen sind, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

Um die Wirkung der Metallsalzstabilisatoren zu zeigen, wurden flüssige ADD-Formulierungen mit verschiedenen Mengen an Stabilisator und thixotropem Verdicker hergestellt.



	%	
entmineralisiertes Wasser	41,10 + y - x	
Lösung von kaustischer Soda (50% NaOH)	2,20	
Natriumcarbonat, wasserfrei	5,00	
Natriumsilikat, 47,5%ige Lösung mit Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> -Verhältnis von 1 : 2,4	15,74	5
Natrium TPP (im wesentlichen wasserfrei, d. h. 0 bis 5%, besonders 3% Feuchtigkeit) (Thermphos NW)	12,00	
Natrium TPP (Hexahydrat) (Thermphos N hexa)	12,00	

Das Gemisch wurde auf 25 bis 30°C gekühlt, durchweg gerührt, und es wurden die folgenden Bestandteile bei Zimmertemperatur zugegeben: 10

	%	
Natriumhypochlorit-Lösung (11% verfügbares Chlor)	9,00	
Monostearylphosphat	0,16	15
DOWFAX 3B-2 (45% Natriummonodecyl/didecyldiphenyloxiddisulfonat, wäßrige Lösung	0,80	
Physikalischer Stabilisator (Fettsäuresalz)	x	
Gel White H	2,00 - y	20

Das als Schaumdämpfer eingesetzte Monostearylphosphat sowie das Tensid DOWFAX 3B-2 wurden dem Gemisch unmittelbar vor dem Stabilisator (dem Aluminiumtristearat oder Zinkdistearat) oder unmittelbar vor dem Gel White H-Verdicker zugesetzt.

Wie in Tabelle I angegeben, wurden bei jeder erhaltenen flüssigen ADD-Formulierung die Dichte, scheinbare Viskosität bei 3 und 30 UpM, und die physikalische Stabilität (Phasentrennung) beim Stehen sowie in einem Verschiffungstest geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben. 25

Aus den Daten von Tabelle I kann folgendes entnommen werden: Der Einbau von 0,2% Aluminiumstearat in eine 1,5% Gel White H enthaltende Formulierung führt ebenso wie der Einbau von 0,1% Aluminiumstearat oder von 0,1% Zinkstearat in eine 2% Gel White H enthaltende Formulierung zu einer gleichzeitigen Steigerung von physikalischer Stabilität und scheinbarer Viskosität (Tabelle I, Ansätze 1 (Vergleich), 2, 6 und 9). 30

Ähnliche Ergebnisse erhielt man mit 0,1% Calciumdistearat oder 0,1% Radiastar 1100 in 2% Pharmagel H (einem Bentonitton) enthaltenden Formulierungen (Ansätze 12 (Vergleich), 13 und 14).

Der Einbau von 0,1% oder 0,2% Aluminiumstearat in eine 1% Gel White H enthaltende Formulierung, von 0,2% Aluminiumstearat in eine 0,5% Gel White H enthaltende Formulierung, und von 0,3 bis 0,4% Aluminiumstearat in eine 0,25% Gel White H enthaltende Formulierung führt zu einer Steigerung der physikalischen Stabilität ohne starken Anstieg der Viskosität (Tabelle I, Ansätze 1 (Vergleich), 3, 4, 7, 10 und 11). 35

Bei der Kombination von 0,1% Aluminiumstearat und 0,5% Gel White H (Ansatz 8) bleiben die Werte für die scheinbare Viskosität akzeptabel, doch erzielt man keine signifikante Verbesserung der physikalischen Stabilität.

Die Salze mehrwertiger Metalle von kurzkettigen Fettsäuren liefern keine physikalische Stabilität oder beeinträchtigen sie sogar (Ansätze 15 und 16). 40

45

50

55

60

65

Tabelle I

Ansatz	Formulierung	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Brook. LVT Viskosität (KCPS) (1)	Flüssigkeitstrennung ohne Schütteln (%) (nach 12 Wochen)					Ver- schiffungs- test (%) (4)	
			3 UpM	30 UpM	4°C in Glas (2)	RT in Glas (2)	35°C in Glas (2)	43°C in Glas (2)	RT in Kunststoff (3)	
1 (Vergleich)	H <sub>2</sub> O Stabilisator (X = 0) Gel White H (Y = 0)	1,28 +/-0,02	15 +/-5	4 +/-1	2-8	0-8	0-4	0	6-16	9-12
	= 41,1% = 0 = 2,0%									
2	H <sub>2</sub> O Al-Stearat (X = 0,2) Gel White H (Y = 0,5)	1,29	43	5,9	0	0	0	0	0	0
	= 41,4% = 0,2% = 1,5%									
3	H <sub>2</sub> O Al-Stearat (X = 0,2) Gel White H (Y = 1,0)	1,30	26	6,1	0	0	0	0	0	0
	= 41,9% = 0,2% = 1%									
4	H <sub>2</sub> O Al-Stearat (X = 0,2) Gel White H (Y = 1,5)	1,33	11	3,8	<1	0	5	0	2	0
	= 42,4% = 0,2% = 0,5%									
5	H <sub>2</sub> O Al-Stearat (X = 0,2) Gel White H (Y = 1,75)	1,35	4	1,7	0	0	0	0	2	0-13
	= 42,65% = 0,2% = 0,25%									
6	H <sub>2</sub> O Al-Stearat Gel White H	1,26	36	9	0	0	0	0	2	-
	= 41,0% = 0,1% = 2%									
7	H <sub>2</sub> O Al-Stearat Gel White H	1,30 +/-0,01	17 +/-4	5 +/-2	0	0	0	0	0-5	-
	= 42,0% = 0,1% = 1%									
8	H <sub>2</sub> O Al-Stearat Gel White H	1,31	10	3,5	8	4	<2	<2	9	-
	= 42,5% = 0,1% = 0,5%									
9	H <sub>2</sub> O Zn-distearat Gel White H	1,25	40	4,6	0	0	0	0	0	-
	= 41,0% = 0,1% = 2%									
10	H <sub>2</sub> O Al-Stearat Gel White H	1,35	6	2,6	0	0	0	0	0	0
	= 42,55% = 0,3% = 0,25%									

Ansatz	Formulierung	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Brook. LVT Viskosität (KCPS) (1)	Flüssigkeitstrennung ohne Schütteln (%) (nach 12 Wochen)				Ver- schiffungs- test (%) (4)
				4°C in Glas (2)	RT in Glas (2)	35°C in Glas (2)	43°C in Glas (2)	RT in Kunststoff (3)
11	H <sub>2</sub> O Al-Stearat Gel White H	1,35	10	0	0	0	0	0
12 (Vergleich)	H <sub>2</sub> O Stabilisator Pharmagel H (Bentonit Ton)	1,25± 0,02	13 ±4	2 ±1	1 ±1	0	0	3 ±2
13	H <sub>2</sub> O Ca-Distearat Pharmagel H	1,22	24	0	0	0	0	0
14	H <sub>2</sub> O Radiastar 1100 (5) Pharmagel H	1,25	26	0	0	0	0	0
15	H <sub>2</sub> O Zink-diacetat Pharmagel H	1,31	10	Flüssigkeitstrennung ohne Schütteln = 8% nach 2 Wochen bei RT in Glas				
16	H <sub>2</sub> O Mg-diacetat Pharmagel H	-		Phasentrennung nach 1 Tag				

(1) Gemessen mit Spindel Nr. 4 nach 3 Minuten an 24 Stunden alten Proben.

(2) Nach Höhe (RT ist die Zimmertemperatur, 20 ± 2°C).

(3) Nach Gewicht (RT ist Zimmertemperatur, 20 ± 2°C).

(4) Flüssigkeitstrennung, gemessen nach 6 Wochen und 3000 km in einem Privatwagen (nach Gewicht in einer Kunststoffmaschine).

(5) Radiastar 1100 ist ein Gemisch gesättigter Fettsäuren in Form ihrer Magnesiumsalze, Industriequalität (Produkt von Oleofina).

## Beispiel 2

Es wurden die gleiche Zusammensetzung und das Herstellungsverfahren wie in Beispiel 1 verwendet, nur daß anstelle von Gel White H als thixotropem Verdicker 2% Attagel 50 (ein Attapulgitton) oder 0,4% Bentone EW (ein speziell bearbeiteter Hectoritton) mit (Ansätze 2 und 4) oder ohne (Vergleichsansätze 1 und 3) Aluminiumtristearat verwendet wurden. Die scheinbaren Viskositäten und physikalischen Stabilitäten wurden in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II dargestellt.

Aus den in Tabelle II wiedergegebenen Ergebnissen ist ersichtlich, daß geringe Mengen Aluminiumstearat die physikalische Stabilität von flüssigen thixotropen Reinigungsmitteln für Geschirrspülautomaten auf Basis von Attapulgitton und Hectoritton in gleicher Weise steigerten, wobei der Grad der Zunahme an physikalischer Stabilität wiederum von den Mengen an Stabilisator und Verdickungsmittel abhängig war.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle II

Ansatz	Formulierung	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Brook. LVT Viskosität (KCPS) (1)	Flüssigkeitstrennung ohne Schütteln (%) (nach 2 Wochen)				
				4°C in Glas (2)	RT in Glas (2)	35°C in Glas (2)	43°C in Glas (2)	RT in Kunststoff (3)
1 (Vergleich)	H <sub>2</sub> O Bentone EW anstatt Gel White	1,30	3 UpM	25	32	32	17	-
2	wie oben aber mit Al-tristearat kurz vor Bentone H <sub>2</sub> O		5	4	5	6	8	-
3 (Vergleich)	H <sub>2</sub> O Attigel 50 anstatt Gel White H	1,33	4	12	17	14	24	-
4	wie oben aber mit Al-tristearat kurz vor Attigel H <sub>2</sub> O	1,36	6	3	0	0	0	-

(1) Gemessen mit Spindel Nr. 4 nach 3 Min., 24 Stunden nach der Herstellung;

(2) nach Höhe;

(3) nach Gewicht.

## Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt, daß anorganische Aluminium- und Zinksalze wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und Natriumstearat den flüssigen thixotropen ADD-Zusammensetzungen keine verbesserte physikalische Stabilität verleihen. Es wurde die gleiche Formulierung wie in Ansatz 6 von Beispiel 1 verwendet und jeweils anstelle von 0,1% Aluminiumstearat 0,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder Natriumstearat verwendet. Die Ergebnisse der Messung der scheinbaren Viskosität und der physikalischen Stabilität sind in Tabelle III gezeigt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle III

Ansatz	Formulierung	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Brook. LVT Viskosität (KCPS) (1)	Flüssigkeitstrennung ohne Schütteln (%) (nach 12 Wochen)	Ver- schiffungs- test (%) (4)					
			3 UpM	4°C in Glas (2)	RT in Glas (2)	35°C in Glas (2)	43°C in Glas (2)	RT in Kunststoff (3)		
			30 UpM							
1 (Vergleich)	H <sub>2</sub> O Stabilisator (X = 0) Gel White H	1,28 +/-0,02	15 +/-5	4 +/-1	2-8	0-8	0-4	0	6-16	9-12
2	H <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> anstatt Al-Stearat Gel White H	1,30	10	4	←	Starke Dekantation nach 4 Wochen				→
3	H <sub>2</sub> O ZnSO <sub>4</sub> anstatt Al-Stearat Gel White H	1,32	8	2,9	←	Starke Dekantation nach 4 Wochen				→
4	H <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> anstatt Al-Stearat Gel White H	1,29	15	4,1	←	Starke Dekantation nach 4 Wochen				→
5	H <sub>2</sub> O Zugabe von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im ersten Teil der kaustischen Soda Gel White H	1,27	22	6,2	←	Starke Dekantation nach 6 Wochen				→
6	H <sub>2</sub> O Stearinsäure, Na Salz anstatt Al-Stearat Gel White H	1,30	26	4,8	4	4	0	0	8	-

(1)-(4) wie in Tabelle I.



## Beispiel 4

Das folgende gel-ähnliche thixotrope flüssige ADD wurde nach der gleichen allgemeinen Methode wie in Beispiel 1 hergestellt:

Bestandteil	Menge (A.I.), Gew.-%
Natriumsilikat (47,5%ige Lösung, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/2,4$ )	7,48
Monostearylphosphat	0,16
DOWFAX 3B-2	0,36
Thermphos NW	12,0
Thermphos N hexa	12,0
Aluminiumtristearat	0,1
Natriumcarbonat, wasserfrei	5,0
kaustische Soda, Lösung (50% NaOH)	3,1
Pharmagel Euroclay (Mg/Al Silikatton)	1,25
Natriumhypochloritlösung (11%)	1,0
Wasser	Rest

ph = 13 bis 13,4

Geringe Mengen an Parfum, Farbstoff etc. können der Formulierung ebenfalls zugegeben werden.

## Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von flüssigen ADD-Formulierungen unter Anwendung einer anderen Herstellungsmethode. Es wurde die folgende Formulierung mit einem hochscherenden Mischer hergestellt:

Teil I, Vorgemisch	Gew.-%
Entmineralisiertes Wasser (Zimmertemperatur)	37,75 bis 41,75
Phosphorsäureester (Entschäumer)	0,16
Tensid (z. B. DOWFAX 3B-2)	0,80 (45% aktiv)
Physikalischer Stabilisator (z. B. Calciumstearat)	0,10
Thixotropes Agens (z. B. Gel White USP)	1,25

Das Vorgemisch wurde in der erforderlichen Menge in einem Mischer mit geringer Scherung übergeführt. Es wurden dann nacheinander unter Rühren folgende Bestandteile zu Teil I gegeben.

Teil II, anschließend zugegebene Bestandteile

Natriumhydroxid (50%ige Lösung)	1,00
Natriumcarbonat	5,00
Natriumsilikat (47,5%ige Lösung)	15,74
Thermphos N hexa	12,00
Thermphos NW	12,00
Natriumhypochlorit (13%ige Lösung)	9,00
Natriumhydroxid (50%ige Lösung)	1,20 bis 5,20